

BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Patentschrift

## DE 197 45 602 C 1

Int. Cl. 6  
**C 23 C 18/44**  
C 23 F 17/00  
C 25 D 3/54

Aktenzeichen 197 45 602.2-45  
Anmeldetag. 8. 10. 97  
Offenlegungstag. -  
Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 15. 7. 99

Innenhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

② Patentinhaber:  
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE  
③ Vertreter:  
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489 Berlin

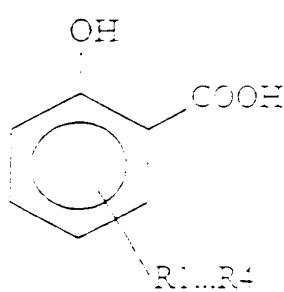
④ Erfinder:  
Backus, Petra, 10777 Berlin, DE; Wunderlich, Christian, 16727 Velten, DE; Manikow, Hartmut, 12159 Berlin, DE  
⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	42 02 842 C1
GB	10 22 061
US	54 70 381
US	53 64 460
US	53 18 621
US	52 02 151
WO	92 02 663 A
WO	92 00 398 A

### § Verfahren und Lösung zur Herstellung von Goldschichten

⑥ Auf Metallstrukturen von elektrischen Schaltungsträgern wird üblicherweise eine Schichtkombination aus Nickel und Gold für die Weiterverarbeitung aufgebracht. Die hierfür verwendeten Bäder zum stromlosen Vergolden weisen folgende Nachteile auf: Die Bäder sind nicht ausreichend stabil und neigen daher zum Wildwuchs an nicht zu vergoldenden Stellen des Schaltungsträgers, die erreichbaren Goldschichtdicken sind für bestimmte Anwendungen nicht groß genug und beim Abscheiden dickerer Schichten wird die Nickelschicht so stark korrodiert, so daß die Goldschicht nicht mehr ausreichend auf der Unterlage haftet.

Diese Probleme werden mit einem Verfahren zur Herstellung von Goldschichten gelöst, in dem a) auf das Werkstück zunächst Palladiumschichten aufgebracht werden  
b) eine wässrige Lösung, enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Gold(II)- oder Gold(III)-chinen enthaltenden Verbindungen und zusätzlich mindestens eine organische Verbindung aus der Gruppe der Amidsäure, der aromatischen Carbonsäuren mit der chemischen Formel



wobei R1...R4 = H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, OH sind, sowie Salzen, Estern oder Amiden dieser Verbindungen, verwendet,  
b) die Lösung mit pH-Einstellmitteln auf einen pH-Wert von 1 bis 6 eingestellt und  
c) das Werkstück mit der Lösung in Kontakt gebracht wird.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Lösung zur Herstellung von Goldschichten.

Zur Herstellung löt-, kleb- und bondfähiger Oberflächen an Leiterplatten und anderen elektronischen Bauteilen sowie zur Erzeugung von elektrischen Kontakten werden Goldschichten eingesetzt. Diese wurden anfangs auf elektrolytischem Wege hergestellt. Jedoch weisen die Verfahren, bei denen die elektrolytische Goldabscheidung eingesetzt werden kann, erhebliche Nachteile auf. In vielen Fällen kann Gold gar nicht elektrolytisch abgeschieden werden, da elektrisch voneinander isolierte Flächen vergoldet werden müssen.

Daher werden stromlose Verfahren entwickelt, bei denen Gold ohne äußere elektrische Kontaktierung aus einer geeigneten Lösung aufgebracht werden kann. Bei derartigen Verfahren eingesetzte Bäder werden insbesondere bei der Herstellung hochwertiger Leiterplatten oder von Schaltungsträgern für integrierte Schaltkreise eingesetzt. Üblicherweise wird die für den Lötprozess benötigte Endschicht aus stromlos abgeschiedenem Nickel oder einer Nickellegierung und einer darauf abgeschiedenen dünnen Goldschicht gebildet. Die Goldschichtdicke beträgt nur 0.05 bis 0.2 µm. Dünnerne Schichten können das darunterliegende Nickel nicht mehr ausreichend schützen. Ohne nachhaltige Schädigung der Nickelschichten können andererseits auch keine dickeren Schichten abgeschieden werden.

Lösungen zur stromlosen Abscheidung enthalten unter anderem Reduktionsmittel, beispielsweise Ascorbinsäure, Hydrazin, Hydroxylamin, Dimethylamino-, Trimethylaminoboran oder Formaldehyd. Auch Thioharnstoff und dessen Derivate werden als Reduktionsmittel vorgeschlagen.

Diese Lösungen enthalten als Goldsalze Komplexverbindungen, beispielsweise Halogeno-, Cyano-, Thiosulfato- oder Sulfitokomplexe.

In US-A-52 02 151 wird ein Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Gold beschrieben, bei dem Gold-(I)-Ionen-Komplexe von Thiosulfat oder Sulfit und als Reduktionsmittel Thioharnstoff, dessen Derivate oder Hydrochinon verwendet werden. Der Lösung kann zur Stabilisierung außerdem zusätzlich Sulfit zugegeben werden. Der pH-Wert der Lösung liegt im Bereich von 7 bis 11. Nach den Angaben in dieser Druckschrift wird Gold mit einer Geschwindigkeit von maximal 1 µm/Stunde auf Nickel-, Kobalt- und Goldschichten abgeschieden. Es wird erwähnt, daß die Abscheidegeschwindigkeit bei einem pH-Wert unterhalb von 7 zu gering sei.

In WO-A-92/00398 ist eine Kombination wäßriger Bäder zur stromlosen Goldabscheidung beschrieben. Das Vorbeschichtungsbad enthält Disulfitoaurat-(I)-Komplexe, ein Alkali- oder Ammoniumsulfit als Stabilisator, ein Reduktionsmittel und einen weiteren Komplexbildner. Als Reduktionsmittel werden Aldehyde, beispielsweise Formaldehyd, oder deren Derivate und als weiterer Komplexbildner beispielsweise Ethyleniamin eingesetzt. In einem zweiten Bad sind neben Dicyanoaurat-(I)-Komplexen Kobalt-(II)-Salze und Thioharnstoff enthalten. Die Goldschichten werden wiederum auf Nickel- oder Nickellegierungsoberflächen abgeschieden. Das Vorbeschichtungsbad wird auf einen pH-Wert von höchstens 8 eingestellt.

In US-A-53 18 621 ist eine stromlose Metallabscheidelösung für Silber und Gold beschrieben, die einen nicht-cyanidischen Metallkomplex mit Thiosulfat, Sulfit und Ethyleniamintetraessigsäure als Komplexbildner und mindestens eine Aminosäure zur Erhöhung der Abscheidegeschwindigkeit enthält. Es werden Beispiele zur Bildung von Silberschichten auf mit Nickelschichten überzogenen Kupferoberflächen dargestellt. Die Lösungen weisen einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 und vorzugsweise von 7.5 bis 8.5 auf.

In GB-A-1.022.061 ist eine Goldabscheidelösung beschrieben, die neben Goldverbindungen zusätzlich chemisch aktive Metallionen zur Unterstützung der Goldabscheidung, beispielsweise Kupferionen, sowie Komplexbildner für die Metallionen, beispielsweise Salicylsäure, enthalten. Der pH-Wert der Abscheidelösung liegt je nach Komplexbildner im Bereich von 6.5 bis 11.

In WO-A-92/02663 ist ein stabiles, stromloses, saures Goldbad beschrieben, das Tetracyanogold-(III)-Komplexe, mindestens einen Carboxyl- und Phosphonsäuregruppen enthaltenden Komplexbildner und Säure enthält, wobei der pH-Wert der Lösung unter 1 eingestellt wird. Die Goldschichten werden beispielsweise auf Eisen/Nickel/Kobalt-Legierungen, Nickel- oder Wolframoberflächen mit einer Geschwindigkeit von 0.2 bis 0.5 µm in 30 Minuten abgeschieden.

In US-A-54 70 381 ist eine stromlose Goldabscheidelösung offenbart, die Tetrachlorogold-(III)-Komplexe oder Gold-(I)-Komplexe mit Thiosulfat oder Sulfit als Komplexbildner, ferner Ascorbinsäure, einen pH-Puffer und Schwefel enthaltende organische Verbindungen zur Stabilisierung der Lösung gegen Selbstzersetzung enthält. Die Lösung wird auf einen pH-Wert von 5 bis 9, vorzugsweise von 6 bis 8, eingestellt. Die Goldschichten werden auf ein Substrat aufgebracht, auf das zuerst eine 3 µm dicke Nickel- und danach eine ebenso dicke Goldschicht aufgebracht wurde. Die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 0.6 bis 1 µm/Stunde.

Aus Bädern zur Abscheidung anderer Metalle ist die Verwendung von Komplexbildnern ebenfalls bekannt, beispielsweise aus DE 42 02 842 C; die Verwendung von β-Alanindiessigsäure bei der stromlosen Abscheidung von Kupfer, wo bei als Reduktionsmittel unter anderem Ameisensäure eingesetzt werden kann. Der pH-Wert der Kupferabscheidelösung ist in diesem Dokument nur für den Fall angegeben, daß Formaldehyd als Reduktionsmittel eingesetzt wird. In diesem Fall beträgt er von 11.5 bis 14.

Ein weiteres stromloses Goldabscheidebad wird in US-A-53 64 460 beschrieben, das einen Gold-Sulfito-Komplex und ein Reduktionsmittel aus der Gruppe Hydrazin, Ascorbinsäure, Trimethylamino- und Dimethylaminoboran enthält. Die Lösung enthält außerdem beispielsweise Aminosäuren oder Aminobenzoësäure zur Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit. Der pH-Wert der Lösung liegt im Bereich von 6 bis 11 und vorzugsweise von 7 bis 9. Die Abscheidungsgeschwindigkeit beträgt etwa 0.1 bis etwa 5 µm/Stunde. Es wird angegeben, daß sie bei einem pH-Wert unterhalb von 6 zu gering ist. Die Schichten werden auf Kupfer-, Nickel/Bor- oder Nickel/Phosphor-Schichten auf Leiterplatten oder keramischen Chipträgern abgeschieden.

Einige der bekannten Abscheidelösungen enthalten neben den Goldsalzen erhebliche Mengen Reduktionsmittel, wie beispielsweise Ascorbinsäure, Borane, Hydrazin oder Formaldehyd. Dies führt jedoch dazu, daß die Lösungen anfällig gegen die Ausfällung metallischen Goldes sind. Um die Stabilität der Lösungen gegen diese Selbstzersetzung zu verbessern, wurden verschiedene Anstrengungen unternommen; beispielsweise wurden Schwefel enthaltende organische Ver-

und auf der Basis der USA 51-7882 bestätigt und ausgetauscht.

Anfangs hat sich vermutlich darum die Säuberung der gesuchten Glässer sehr schwierig gestellt, da es sich hier um eine fast vollständige Abreinigung handelt und aus der Zeit nichts überliefert wird. Einmal ist zu sagen, dass es sich hier um einen ungewöhnlichen Fund handelt, da es sich um eine Gläsernherstellung handelt, welche nicht in einem Werkstatt- oder Industriekontext stattgefunden hat.

1. und 2. Klasse, die nur aus gelegentlicher Nutzung verhindert wird. Dieser wird auch Baden entwickeln. D. Wenn es in dener keine Reduktionsmittel enthalten sind, so werden diese durch die zweite Phasenreaktion mit dem Ladungsaustauscher der Goldschicht mit der unedleren Metallamalgage reagieren. Meist wird vorgeschlagen, Goldschichten auf Nickel oder Nickellegierungsüberflächen abzuscheiden. Durch eine Nische liegen sie während des Gold niedergeschlagt. Danach ist es sehr wichtig, den Goldabscheideteppel nach einer bestimmten Zeit zu unterbrechen, um einen zu großen Nickelverlust durch Korrosion zu vermeiden. In diesem Falle konnte die niedergesetzte Goldschicht den Kontakt zur darunter liegenden Goldschicht verhindern, so daß die Goldschicht abgehoben werden würde. Kommt es zu Goldabsonierungen, so wird die Goldschicht für jede weitere Bearbeitung, bei diesbezügliche Zollprozesse, wertlos.

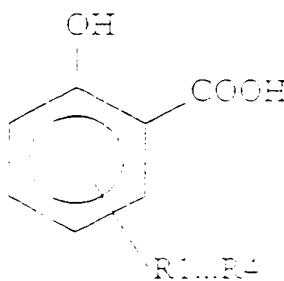
Aus der genannten Gründen konnten sich die Endschichten aus Nickel bzw. einer Nickellegierung und einer darüber liegender Goldschicht nur für Leiteranwendungen sowie als Kontaktsschicht zum Ultraschallabbinden von integrierten Halbleiterschaltkreisen mit der Ultraschall-Bondetechnik durchsetzen. Für Thermosonde-Bondetechniken sind Nickel/Gold-Schichter jedoch nicht geeignet, da die erreichbare Schichtdicke nicht ausreicht. Für diesen Fall konnten zwar die zuvor erwähntenstromlosen Goldbader eingesetzt werden, da mit diesen auch dickere Goldschichten hergestellt werden können. Derartige Bader weisen jedoch die zuvor genannten Nachteile auf. Teilweise sind diese Bader zudem hochalkalisch und können daher nicht für die Verarbeitung von mit Photo- und Siebdruckresisten versehenen Schaltungen eingesetzt werden.

Auch bei den auf einer Ladungsaustauschreaktion beruhenden Verfahren sind weitere Nachteile beobachtet worden. So ist bei scheinbar intakten Schichtkombinationen mit Nickel- und Goldschichten wurde bei sehr gründlichen Untersuchungen festgestellt, daß zwar große Bereiche der Nickelschicht unbeeinträchtigt bleiben, während sich Nickel in lokal eng begrenzten Bereichen dagegen auflöst. An den Stellen, an denen die Nickelschicht stark angegriffen wird, kann deswegen kein Haftverbund zu der aufwachsenden Goldschicht gebildet werden. Besonders bei der Herstellung hochwertiger feinststrukturierter elektronischer Bauteile führt dies zwangsläufig zum Totalausfall der gesamten Schaltung, da derartige Fehler groß genug sein können, um eine gesamte Funktionsfläche auf der Schaltung unbrauchbar zu machen. Obwohl Bilder ohne Reduktionsmittel eine erhöhte Badstabilität aufweisen, sind sie für eine Anwendung bei der Herstellung feinststrukturierter elektronischer Bauteile daher nicht geeignet.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren und eine chemische Lösung zu finden, mit denen eine Metallisierung auch feinststrukturierter Metallbereiche für elektronische Bauteile möglich ist, wobei zum einen sicher vermieden wird, daß für die Galvanischeitung nicht katalytisch wirkende Bereiche vergoldet werden und bei dem zum anderen Probleme mit der Auflösung der metallischen Unterlage nicht auftreten. Ferner soll mit dem Verfahren auch die Herstellung von Endschichten auf Metallstrukturen möglich sein, die mittels eines Thermosonic-Verfahrens gebondet werden können.

Geöst wird dieses Problem durch ein Verfahren nach Anspruch 1 und eine wäßrige Lösung nach Anspruch 9. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das Prinzip des erfundungsgemäßen Verfahrens und der Lösung beruht auf einer katalytisch kontrollierten Abscheidung von Gold. Diese wird insbesondere durch die Abscheidung auf Palladiumoberflächen ermöglicht, wobei eine wäßrige Abscheidelösung verwendet wird, die mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Gold-(I)- oder Gold-(III)-Ionen enthaltender Verbindungen mit einem pH-Wert von 1 bis 6 sowie mindestens eine organische Verbindungen aus der Gruppe der Ameisensäure, der aromatischen Carbonsäuren mit der chemischen Formel:



wobei  $R_1 \dots R_4 = H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, OH$  sind, sowie der Salze, Ester oder Amide dieser Verbindungen entfällt. Die isomeren Carbonsäuren können neben der Carbonsäure- und der ortho-ständigen Hydroxygruppe zusätzlich eine oder mehrere Gruppen  $R_1$  bis  $R_4$  enthalten. Als ammoxäische Carbonsäure ist Salicylsäure besonders zu nennen.

Die Konzentration der erhöhungsgemäßen organischen Verbindungen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 M/L Liter und besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,5 Milliliter.

Die Goldschichten werden vorzugsweise durch In-Kontakt-Bringen von zu beschichtenden Palladiumoberflächen mit der Plättcheneideckschaltung gebildet. Palladiumschichten können auf einfache Weise, vorzugsweise durch stromlose Abscheidung, hergestellt werden.

Das Verfahren weist verschiedene Vorteile auf:

Die Goldabscheidung findet ausschließlich auf den Palladiumschichten statt. Dadurch wird eine Goldabscheidung möglich.

dung auf anderen Oberflächenbereichen des Werkstückes vermieden.

2. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen organischen Verbindungen aus der Gruppe der Ameisensäure, der aromatischen Carbonsäuren sowie der Salze, Ester und Amide dieser Verbindungen können nicht nur dünne, sondern auch dickere Goldschichten abgeschieden werden. Es wird vermutet, daß diese Zusatzstoffe an den Palladiumoberflächen katalytisch zersetzt werden und das Reduktionsmittel für die Goldabscheidung liefern.

3. Aus demselben Grunde sind die Abscheidebäder sehr stabil gegen eine Selbstzersetzung, da nur katalytisch wirkendes Palladium zur Goldreduktion beiträgt.

4. Die Goldabscheidung wird nicht bereits bei Bildung von 0,2 µm dicken Schichten unterbrochen. Offensichtlich reichen auch kleinste Poren in der die Palladiumunterlage abdeckenden Goldschicht aus, um ein Weiterwachsen der Goldschicht zu ermöglichen. Daher kommt die Goldabscheidung erst bei Schichtdicken oberhalb von etwa 1 µm zum Erliegen.

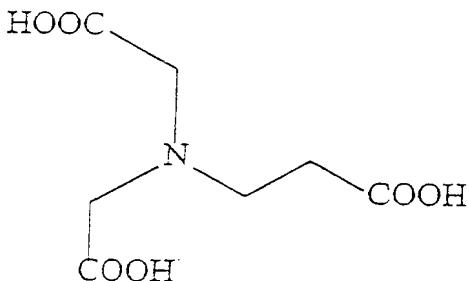
5. Da der pH-Wert der Lösung im sauren Bereich eingestellt werden kann und somit die Metallisierungslösung auch alkalisch entwickelbare Photo- und Siebdruckresiste nicht angreift, können auch feinststrukturierte Metalloberflächen vergoldet werden. Dies hat den Vorteil, daß nicht die gesamte Fläche beispielsweise einer Leiterplatte mit Gold beschichtet werden muß. Es reicht aus, lediglich die für einen Bond- oder Lötprozeß benötigten Metallstrukturen zu vergolden, wobei vorzugsweise auch die Flanken der Metallstrukturen mitbeschichtet werden.

Es werden Goldschichten mit einer Dicke von 0,3 bis 0,8 µm abgeschieden. Auch dickere Schichten können erzeugt werden. Jedoch sind diese für die genannten Einsatzgebiete nicht erforderlich. Durch deren Bildung würden zu hohe Kosten verursacht werden.

Als Gold-(I)-Verbindungen können Cyanokomplexe (Salze des Anions  $[Au(CN)_2]^-$ ) oder Sulfitokomplexe (Salze des Anions  $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ ) eingesetzt werden. Als Gold-(III)-Verbindungen werden ebenfalls vorzugsweise Cyanokomplexe (Salze des Anions  $[Au(CN)_4]^-$ ) oder Halogenokomplexe (Salze des Anions  $[AuX_4]^-$ ) sowie Goldhalogenide ( $AuX_3$ ) verwendet. X stellt hierbei ein Halogen, vorzugsweise Chlor, dar. Darüber hinaus können auch andere Verbindungen des Golds eingesetzt werden, beispielsweise Thiosulfatokomplexe.

Die Konzentration der Goldverbindungen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 20 g/Liter, bezogen auf den Goldgehalt. Eine besonders geeignete Lösung enthält die Goldverbindungen in einer Konzentration von etwa 2 g/Liter, bezogen auf den Goldgehalt.

Die Lösung kann ferner zusätzlich mindestens einen Komplexbildner für andere Metallionen, vornehmlich Schwermetallionen, beispielsweise Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Zinn-, Blei- oder Palladiumionen enthalten. Als Komplexbildner werden unter anderem Aminosäuren, beispielsweise  $\beta$ -Alanindiessigsäure



oder deren Salze verwendet. Auch die erfindungsgemäßen Carbonsäuren bzw. deren Salze können gegebenenfalls als Komplexbildner für die genannten Schwermetallkationen wirken.

Zur Einstellung des pH-Wertes der Lösung dienen vorzugsweise Säuren, beispielsweise Schwefelsäure oder Sulfinsäuren. Unter anderem können Methan-, Benzol-, Toluol- oder Phenolsulfinsäure verwendet werden. Auch Salzsäure kann zum Einstellen des pH-Wertes dienen, vor allem wenn ein Chlorokomplex von Gold verwendet wird.

Neben den genannten Badkomponenten kann die Beschichtungslösung auch den pH-Wert puffernde Substanzen enthalten, beispielsweise einen Citrat- oder Acetatpuffer. Ferner kann die Goldlösung auch weitere Substanzen enthalten.

Die Temperatur der Beschichtungslösung wird je nach der gewählten Badzusammensetzung eingestellt. Als besonders geeignet hat sich eine Temperatur im Bereich von 65 bis 95°C herausgestellt.

Zur Herstellung von elektrischen Schaltungen, beispielsweise von Leiterplatten oder Schaltungsträgern für Halbleiterschaltungen, werden üblicherweise aus Kupfer bestehende Metallstrukturen erzeugt, die zur Bildung der Goldschichten mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zuerst mit Palladiumschichten überzogen werden.

Die Palladiumschichten können durch elektrolytisches oder stromloses Abscheiden aus einer geeigneten Beschichtungslösung gebildet werden. Vorzugsweise kommen hierzu formaldehydfreie Palladiumbäder in Betracht. Besonders geeignet sind Bäder, die als Reduktionsmittel Ameisensäure, deren Salze und/oder Ester enthalten. Derartige Bäder enthalten ferner ein Palladiumsalz und einen oder mehrere stickstoffhaltige Komplexbildner. Der pH-Wert dieser Bäder liegt oberhalb von 4, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 6. Als Palladiumsalze können beliebige Palladiumverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Palladiumchlorid, Palladiumsulfat, Palladiumnitrat oder Palladiumacetat. Als stickstoffhaltige Komplexbildner werden beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 2-Diethylaminoethylamin und Diethylentriamin verwendet.

Andere stromlose Palladiumbeschichtungslösungen enthalten neben einer Palladiumverbindung beispielsweise ein Amin oder Ammoniak, eine Schwefel enthaltende Verbindung und hypophosphorige Säure oder deren Salze als Reduktionsmittel.

Die Palladiumschicht wird entweder direkt auf elektrolytisch oder stromlos gebildete Nickel- oder Kobalt enthaltend

# DE 197 45 602 C 1

Schichter abgeschieden. Beispielsweise eine Nickel-Basis oder eine K-Pt-Pt-Schichtlegierungsschicht. Falls eine Kupferschichtfläche vorgelegt wird, kann die Palladiumschicht auch zu einer mittleren Ladung auslaufen gehende zentrale Palladiumschicht aufgetragen werden.

Indem zwei nacheinander bestückt werden mit einem an einen Palladiummantel angeschlossen und ansonsten mit einem 0,5 µm dicken Palladiumbad galvanisiert werden, kann dies mit einer 0,5 µm dicken Schicht versehen werden.

Die Beschichtung mit Gold und gegebenenfalls auch mit der anderen Beschichtungsmetallein Palladium, Nickel, Platin und Kupfer kann in ähnlichen Zusammenlagen durchgeführt werden. Anstelle einer Tropfenspritzung kann jedoch über eine Beschichtungsmetallplatte angewandt werden, bei der die Werkstücke mit den Lösungen über Spritz-, Schwall- oder Sprudelstrahl in Kontakt gebracht werden. Eine bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, Leiterplatten in horizontaler Richtung und horizontaler oder vertikaler Lage durch eine Behandlungsanlage hindurchzuführen und die Beschichtungslösungen hierbei sukzessive über Spritz-, Schwall- oder Sprudeldusen an die Leiterplattenoberflächen heranzuführen.

Mit dem erfundungsgemäßen Verfahren können feinststrukturierte Schaltungsträger mit überflächenmontierten Halbleiterbauteilkreisen hergestellt werden, bei denen die Schaltkreise über Ball-wedge-Bonds mit korrespondierenden Anschlussplatten auf dem Schaltungsträger verbinden sind. Derartige Ball-wedge-Bonds können mit dem Thermosonde-Verfahren erzeugt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

## Beispiel 1:

Ein mit einer Kupferschicht kaschiertes Basismaterial für Leiterplatten aus Epoxidharz/Glasfasergewebe (FR4) wurde mit einer weiteren 30 µm dicken Kupferschicht mittels elektrolytischer Kupferabscheidung aus einem üblichen schwefelsauren Kupferbad versehen. 26

Anschließend wurde eine Schichtkombination von 5 µm Nickel und danach 5 µm Geic jeweils elektrolytisch abgeschieden. Die hierfür verwendeten Bäder sind handelsüblich. Danach wurde eine 0,5 µm dicke Palladiumschicht aus einem Bad zur stromlosen Palladimierung aufgebracht. Das Bad enthielt folgende Badbestandteile: 25

Palladiumacetat	0.05 Mol/Liter
Ethyldiamin	0.1 Mol/Liter
Natriumformiat	0.2 Mol/Liter
Bernsteinsäure	0.15 Mol/Liter

30

Der pH-Wert des Bades wurde mit Ammoniumsäure auf 5,5 eingestellt. Die Badtemperatur betrug 67°C.

Anschließend wurde die Platte in eine wäßrige Lösung mit der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

35

Natriumgold-(I)-cyanid	3 g/Liter
Natriumformiat	20 g/Liter
β-Alanidiessigsäure	20 g/Liter
pH-Wert	3,5
Temperatur	89°C

40

Nach 1 Stunde war eine Goldschicht mit einer Dicke von 0,6 µm auf dem Palladium abgeschieden. Die Schicht haftete fest auf der Unterlage. Bei einer Untersuchung der unter der Goldschicht liegenden Metallschichten konnte festgestellt werden, daß die Metallschichten unverändert und insbesondere nicht korrodiert waren. 45

## Beispiel 2:

Kupferleiterbahnen einer Leiterplatte wurden mittels eines üblichen stromlosen Beschichtungsbades mit einer 5 µm dicken Nickel/Phosphor-Schicht versehen. Anschließend wurden die Nickelschichten mit einer 0,5 µm dicken Palladiumschicht überzogen. Danach wurde die Leiterplatte 5 Minuten lang in ein wäßriges Bad mit der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

50

Natriumgold-(I)-cyanid	2 g/Liter
Salicylsäure	Lösung gesättigt mit Salicylsäure
β-Alanidiessigsäure	24 g/Liter
pH-Wert	2,5
Temperatur	49°C

55

Die Oberflächen der Leiterbahnen wiesen eine goldierte Oberfläche auf. Die Dicke der Goldschicht betrug 0,08 µm. In einer Querschliff-Untersuchung der Schichtkombination konnte keine Korrasion der Basismetallschichten entdeckt werden. Die Haftung der Goldschicht auf der Unterlage war hervorragend.

60

## Beispiel 3:

Eine Leiterplatte wurde wie in Beispiel 2 vorbereitet und anschließend in eine wäßrige Lösung mit folgender Zusam-

65

mensetzung eingetaucht.

Kaliumgold-(III)-cyanid	3 g/Liter
Phenoisulfosäure	15 g/Liter
Ameisensäure	10 g/Liter
pH-Wert	1
Temperatur	70°C

10 Nach einer Beschichtungszeit von 20 Minuten war eine 0,37 µm dicke Goldschicht abgeschieden, die wiederum sehr fest auf der Unterlage haftete. Eine Korrosion der Grundmetalle konnte im Querschiffsbild nicht beobachtet werden.

#### Beispiel 4:

15 Mittels üblicher Ätzmittel aufgerauhtes FR4-Laminat mit einer Harzoberfläche wurde mit einem handelsüblichen Palladiumaktivator (Adsorption eines Pd-Komplexes aus wässriger Lösung und anschließende Reduktion des Komplexes auf der FR4-Oberfläche) behandelt.  
Anschließend wurde eine 0,5 µm dicke Palladiumschicht abgeschieden. Das Laminat wurde danach 20 Minuten lang in ein Goldbad mit der Zusammensetzung gemäß Beispiel 2 eingetaucht.  
20 Es wurde eine 0,3 µm dicke festhaftende Goldschicht abgeschieden.

#### Beispiel 5:

25 Ein gemäß Beispiel 4 vorbehandeltes Laminat wurde mit einer 0,5 µm dicken Palladiumschicht überzogen. Anschließend wurde eine 0,1 µm dicke, festhaftende Goldschicht abgeschieden, indem das Laminat in ein Bad mit folgender Zusammensetzung eingetaucht wurde:

Gold-(III)-chlorid	1,5 g/Liter
Natriumformiat	20 g/Liter
pH-Wert	3,5
Temperatur	70°C

#### Vergleichsbeispiel 1:

35 Beispiel 1 wurde wiederholt. Allerdings wurde auf der elektrolytisch aufgebrachten Kupferschicht nur eine Nickelschicht abgeschieden, nicht jedoch zusätzlich eine Gold- und eine Palladiumschicht.

Auf der Nickelschicht wurde die Goldschicht aus dem erfindungsgemäßen Bad direkt niedergeschlagen.

Die Haftfestigkeit der Goldschicht war wesentlich schlechter als gemäß Beispiel 1, da die Nickelschicht stark korrodierte und sich die Goldschicht daher flitterartig von der Unterlage ablöste.

#### Vergleichsbeispiel 2:

45 Beispiel 1 wurde wiederholt. Allerdings wurde die Goldschicht auf die elektrolytisch aufgebrachte Kupferschicht ohne weitere Zwischenschichten direkt abgeschieden. Die Kupferschicht korrodierte stark. Durch die Auflösung von Kupfer im Goldbad wurde die Goldabscheidung inhibiert. Die Abscheidungsgeschwindigkeit verlangsamte sich schnell bis der Prozeß zum Stillstand kam.

#### Vergleichsbeispiel 3:

50 Beispiel 3 wurde wiederholt. Anstelle der in Beispiel 3 angegebenen Zusammensetzung für das Goldbad wurde jedoch eine Zusammensetzung gewählt, bei der kein Natriumformiat verwendet wurde.  
Es konnte keine Goldabscheidung beobachtet werden.

#### Patentansprüche

55 1. Verfahren zur Herstellung von Goldschichten auf einem eine Palladiumoberfläche aufweisenden Werkstück, bei dem  
60 a) eine wässrige Lösung, enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Gold-(I)- oder Gold-(III)-ionen enthaltenden Verbindungen, und zusätzlich mindestens eine organische Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Ameisensäure, aromatischen Carbonsäuren mit der chemischen Formel

OH



R1...R4

wobei R1...R4 = H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, OH sind, sowie Salzen, Estern oder Amiden dieser Verbindungen, verwendet wird.

b. die Lösung mit pH-Einstellmitteln auf einen pH-Wert von 1 bis 6 eingestellt wird und  
c. das Werkstück mit der Lösung in Kontakt gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Salicylsäure verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung auf einen pH-Wert von 3 bis 3,5 eingestellt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumschichten mittels eines elektrolytischen oder stromlosen Abscheideverfahrens gebildet werden.

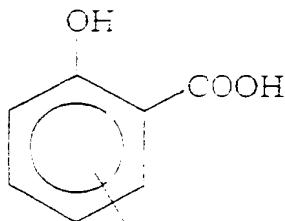
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumschichten auf elektrolytisch oder stromlos abgeschiedene Nickel oder Kobalt enthaltende Schichten auf dem Werkstück abgeschieden werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumschichten nach vorausgegangener Aktivierung auf elektrisch nichtleitenden Oberflächen des Werkstückes abgeschieden werden.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur wäßrigen Lösung zusätzlich mindestens ein Komplexbildner für Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Zinn-, Blei- oder Palladiumionen zugegeben wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Gold-(I)-Verbindungen Salze der Anionen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  oder  $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  und als Gold-(III)-Verbindungen Salze der Anionen  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  oder  $[\text{AuX}_4]^-$  oder  $\text{AuX}_3$  verwendet werden, wobei X = F, Cl, Br oder I ist.

9. Wäßrige Lösung zum Herstellen von Goldschichten auf einem Werkstück, enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Gold-(I)- oder Gold-(III)-Ionen enthaltenden Verbindungen, mit einem pH-Wert von 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich mindestens eine organische Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Ameisensäure, aromatischen Carbonsäuren mit der chemischen Formel



R1...R4

wobei R1...R4 = H, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, OH sind, sowie Salzen, Estern oder Amiden dieser Verbindungen, enthält.

10. Lösung nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Salicylsäure als aromatische Carbonsäure.

11. Lösung nach einem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert von 3 bis 3,5 aufweist.

12. Lösung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, gekennzeichnet durch mindestens einen zusätzlich enthaltenen Komplexbildner für Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Zinn-, Blei- oder Palladiumionen.

13. Lösung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Gold-(I)-Verbindungen Salze der Anionen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  oder  $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  und als Gold-(III)-Verbindungen Salze der Anionen  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  oder  $[\text{AuX}_4]^-$  oder  $\text{AuX}_3$  enthalten sind, wobei X = F, Cl, Br oder I ist.

- Leerseite -